I colori nella Natura e nell'Industria

Conferenza tenuta dal prof. ICILIO GUARESCHI
il 14 Dicembre 1912 alla Sede dell' "Associazione Chimica Industriale"

Estratto dal Periodico
L'INDUSTRIA CHIMICA
RIVISTA TECNICO-SCIENTIFICA E COMMERCIALE
Organo dell'Associazione Chimica Industriale di Torino
Anno XIII (1913), N. 1

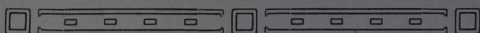
TORINO
Tipografia Olivero e C.
1913

I colori nella Natura e nell'Industria

Conferenza tenuta dal prof. ICILIO GUARESCHI
il 14 Dicembre 1912 alla Sede dell' "Associazione Chimica Industriale"

Estratto dal Periodico
L'INDUSTRIA CHIMICA
RIVISTA TECNICO-SCIENTIFICA E COMMERCIALE
Organo dell'Associazione Chimica Industriale di Torino
Anno XIII (1913), N. 1

TORINO
Tipografia Olivero e C.
1913.



Nulla di veramente nuovo io dirò questa sera, perchè queste conferenze, o meglio conversazioni, debbono servire a noi soci della Associazione Chimica Industriale più che altro ad illuminarci intorno a certe questioni chimiche, e a far vedere quale è lo stato attuale di alcuni grandi problemi che riguardano la scienza e l'industria.

Questa conferenza dovrebbe essere come un immaginoso viaggio attraverso ai colori: dalla più remota antichità sino ad ora, viaggio immenso.

Quante straordinarie emozioni non ci fanno provare i colori! Le belle piante verdi ci riposano l'occhio e la mente.

Noi, in generale, amiamo i fiori più per i loro bellissimi colori che per il profumo. I magnifici fiori alpini quali i *rododendron,* gli *edelweiss,* le *genzianelle,* non hanno profumo, sono quasi inodori, eppure sono fra i più bei fiori. Molti fiori bianchi hanno odore acutissimo, mentre tanti e tanti fiori rossi o altri a colori vivacissimi sono talora inodori. Si è trovato una relazione fra il colore e l'odore dei fiori. *Tutte,* o *quasi tutte,* le materie coloranti, naturali o artificiali sono inodore.

Lo studio dei colori ha sempre avuto una im-

mensa attrazione per lo scienziato: grandi astronomi, fisici, chimici, ecc. hanno prediletto lo studio dei colori. Le radiazioni luminose e calorifiche hanno reso immortali i nomi di Newton e di Melloni.

La bellezza, lo splendore e la vivacità delle colorazioni vanno aumentando, a me sembra, a seconda che si considerano nei corpi solidi, liquidi e gasosi. Sono magnifici i colori degli affreschi di Pompei e delle Loggie vaticane; sono ammirevoli i bei colori dei fiori dei campi, ma ben più meravigliosi mi sembrano le intense ed abbaglianti nuanze dell'acqua marina, dei laghi alpini; ed infine, ove trovare dei colori più splendidi, più schietti e vivaci dell'azzurro celeste, dell'arcobaleno, del colore del cielo nei tramonti alpini?

Quali e quante impressioni profonde non debbano aver suscitato nell'animo di Gibbon, di Goethe, di Victor Hugo e di altri grandi pensatori, i magnifici tramonti dei dintorni di Roma veduti dai ruderi del Campidoglio!

A mano a mano che ci allontaniamo dai poli e ci avviciniamo all'equatore, le corolle dei fiori, come le ali delle farfalle e le piume degli uccelli, assumono colorazioni più vivaci, più gaie, più calde e più nette; le nuanze sfuggono all'occhio inondato da una luce violenta.

Le piante inferiori non hanno clorofilla, come gli animali inferiori non contengono ossiemoglobina; le due materie coloranti compaiono quando l'organismo ha un certo grado di perfezione.

Ed ora una osservazione: i colori in generale sono sostanze innocue, non sono velenosi, e se lo sono, almeno li vediamo; non tradiscono, non nascondono la loro esistenza.

Invece tutti i più importanti veleni sono sostanze

senza colore, sono come si direbbe dei *traditori;* tali sono ad esempio il cianuro di potassio, il sublimato corrosivo, l'arsenico, gli alcaloidi, ecc. Gli alcaloidi e le materie coloranti sono in contrasto. Anche nelle piante, dove è il colore difficilmente trovate insieme una sostanza velenosa; anzi, nei *fiori* voi trovate quasi sempre dei buoni *profumi,* mai o quasi mai dei veleni.

In natura tutte le cose si rassomigliano, così è dell'uomo: dell'uomo leale, vivace, di un ben definito partito politico a idee larghe, umanitarie, ecc., noi diciamo che è un liberale, un uomo di un sol *colore,* anzi, di un colore ben spiccato e tanto più spiccato che si va al *rosso,* per dire che è un repubblicano; invece di altri che non hanno nessun partito o vogliono apparire ciò che non sono, diciamo che sono *senza colore* o di *colore variabile,* sono anche *traditori.*

Come dissi, i veleni più potenti sono senza colore; negli alcaloidi troviamo o grandi veleni o potenti medicinali (chinina); niente di tutto ciò nei coloranti. Fra tutte le sostanze medicinali più importanti voi non trovate una sostanza colorante. Il *colore* è simbolo di *salute* e di *vita.*

Le materie coloranti più complesse sono le più alterabili, ma quasi sempre le più belle. Gli animali meglio organizzati contengono le ossiemoglobine.

Io fui fra i primi a far notare che la complessità degli alcaloidi cresce col crescere dell'organizzazione dei vegetali; le piante dicotiledoni sono quelle che contengono gli alcaloidi più complessi. Così può dirsi anche dei colori.

Dalla più remota antichità i colori erano usati nella pittura, nella tintura e nella decorazione.

Più di una conferenza si potrebbe fare per trattare convenientemente dei colori nell'antichità. Qui ricorderò solamente che gli egiziani, i fenici e altri popoli antichi conoscevano *sei* colori solidissimi e bellissimi; e sono i seguenti:

Colori antichi.

Giallo egiziano o di Napoli o antimoniato di piombo	$Pb^3(SbO^4)^2$.
Bleu egiziano o di Pompei o silicato di calcio e di rame	$CaCuSi^4O^{10}$.
Oltremare o lapislazuli. . .	$Na^6Al^4Si^4O^{16}$. Na^2S^2 (?).
Bleu o vetro di cobalto. . .	Silicato.
Indaco	$C^{16}H^{10}N^2O^2$.
Porpora di Tiro o dei fenici	$C^{16}H^8Br^2N^2O^2$.

I fenici avevano la famosa porpora che si disse poi *porpora di Tiro,* la quale serviva quasi solamente per i re e gli imperatori. I colori che usavano gli artisti antichi erano quasi tutti *colori minerali,* vivaci, resistenti; basti ricordare gli affreschi di Pompei, i cui colori furono analizzati da H. Davy nel 1815.

Gli artisti del medio evo preparavano, nelle loro officine o botteghe, i colori necessari; sapevano che cosa adopravano, e le loro opere hanno resistito al tempo. Essi usavano la *terra rossa* a base di sesquiossido di ferro, la *terra nera* o grafite, o piombaggine, la cerussa o biacca di piombo, il nero fumo, il minio, il cinabro, sali di rame, l'ocra gialla, la terra verde di Verona, l'orpimento, ecc. Ma *ab antico* si usavano anche degli estratti di piante, come l'indaco, e poi in seguito altre materie coloranti organiche, quali il *kermes* o *grana dei*

tintori, la *cocciniglia* che contiene il carminio, la *curcuma,* i gigli azzurrini, la robbia, ecc. I grandi artisti quali Leon Battista Alberti, Leonardo da Vinci, Michelangelo, Cellini, Ghiberti, Dürer, van Eyck, van Dyck, Veronese, ecc. erano assai colti. Conoscevano la *tecnica dell'arte,* che gli artisti moderni non conoscono, o conoscono male.

Il colore come corpo a sè non esiste, non è materia, ma vibrazione che impressiona il nervo ottico. Noi vediamo i colori in quanto che certi corpi hanno la proprietà di agire sulla luce e decomporla o come si suol dire assorbono certe vibrazioni e ne riflettono altre.

La materia per se stessa è incolora? Tra gli elementi chimici ne abbiamo molti incolori, ma anche di quelli colorati, quali il cloro, il bromo, il jodo, ecc.

Qui non è il caso di distinguere una sostanza *colorata* da un *colorante.*

Più una materia colorante ha importanza e più la si trova diffusa in natura; tali sono le emoglobine e la clorofilla; oppure è fra quelle che provengono da piante che si coltivano o si coltivavano in grande, come la *robbia* e l'*indaco.*

Le difficoltà nello studio delle materie coloranti o dei colori, aumentano a mano a mano che si passa dai minerali alle piante ed agli animali. Le sostanze colorate degli animali sono le più complesse, perchè intimamente si collegano cogli albuminoidi.

Ed ora diciamo brevemente delle *relazioni,* dei *rapporti,* fra *clorofilla* ed *ossiemoglobina.*

I cardini della biologia poggiano su due materie coloranti naturali: la clorofilla e l'ossiemoglobina; gli esseri più elevati della scala vegetale ed animale non possono esistere senza di esse. Gli ani-

mali che non hanno il sangue rosso, che non hanno emoglobina, sono *animali inferiori,* come sono *vegetali inferiori* quelli privi di clorofilla, e questi esseri inferiori spesso vivono parassiti degli esseri superiori e tentano anzi di ucciderli.

La clorofilla e l'ossiemoglobina sono i due grandi motori della natura.

La materia colorante più complessa che esista, l'*ossiemoglobina,* ha funzione decomponente, analitica, trasporta l'ossigeno, ha azione ossidante, sviluppa energia. Invece la clorofilla ha azione riducente, azione sintetizzante, ed anche analitica (decomposizione di CO^2), assorbe dell'energia.

Immensa importanza acquistarono le materie coloranti per la biologia quando fu dimostrato che la materia colorante del sangue contiene costantemente del ferro e che è il sangue che trasporta l'ossigeno attraverso l'organismo animale; e quando, per opera di Priestley, Felice Fontana, Senebier e Th. Saussure ed altri si riconobbe che la materia colorante verde delle piante serve a decomporre l'acido carbonico: la pianta assorbe il carbonio ed emette l'ossigeno.

Il ferro nei globuli rossi del sangue fu scoperto dal bolognese Menghini nel 1746. Il nome classico di *emoglobina* fu dato da Hoppe-Seyler nel 1862 e quello di *clorofilla* da Pelletier e Caventou nel 1817.

La celebre esperienza colla quale Priestley dimostrò le relazioni fra la vita delle piante e quella degli animali, fu fatta il 17 agosto 1771. Egli pose una pianticella verde di menta nell'aria nella quale aveva cessato di bruciare una candela, ed il 27 dello stesso mese vide che un'altra candela vi poteva benissimo bruciare. Così pure, entro un volume determinato di aria mise un topo sino a che

l'animale morisse e introdottovene un altro, pure morisse; allora introdusse una pianticella di menta o di melissa in quell'aria inetta alla respirazione, e dopo alcuni giorni s'accorse che in quell'aria di nuovo un animale poteva vivere.

Gli stessi risultati egli ottenne con altre piante verdi. E così ad evidenza dimostrò che le piante verdi depurano l'aria stata viziata dalla combustione e dalla respirazione.

Straordinariamente numerose ed importanti sono le ricerche fatte nel secolo XIX e specialmente in questi primi dodici anni del secolo XX, sulla ossiemoglobina e sulla clorofilla. Il risultato principale è stato che queste due sostanze di colore e di funzione diverse, hanno una grande analogia nella loro intima costituzione chimica. La ossiemoglobina è molto più complessa che non la clorofilla, perchè contiene il gruppo albuminoideo, che non è contenuto nella clorofilla, ma per l'azione distruggente di certi reattivi, una parte della molecola emoglobinica (l'*ematina*) e la clorofilla dànno quasi gli stessi prodotti finali e specialmente l'*emopirrolo* che è un miscuglio di diversi alchilpirroli.

Ecco qui, o signori, sei belle figure che rappresentano la forma cristallina dell'ossiemoglobina di sei animali diversi; si ammette che siano differenti secondo l'animale che le fornisce, benchè la composizione elementare sia eguale per tutte. Ma la formola esatta è proprio uguale per tutte le emoglobine? Ciò non sappiamo con sicurezza perchè il peso molecolare di questa sostanza è enorme. Ed invero l'ossiemoglobina per l'azione degli acidi o degli alcali si può scindere in una materia colorante o *ematocromogeno* che coll'ossigeno si tras-

forma in *ematina* (1), la quale sembra identica qualunque sia l'animale che la fornisce, e in una materia albuminoide, la *globina* (insieme a un poco di acidi grassi), che pare essere diversa a seconda dell'origine della ossiemoglobina. Dunque, la diversa forma cristallina dipende o dalla diversità nel gruppo albuminoide o dal differente modo con cui stanno collegati i gruppi ematinico e proteinico. È qui tutta una enorme serie di ricerche che restano da fare. Non potrà risolversi questa questione se non quando sarà conosciuta la costituzione chimica degli albuminoidi e quindi siamo ancora ben lontani dalla risoluzione di questo problema.

Il *cloridrato di ematina* costituisce ciò che diconsi i *cristalli di emina*, scoperti nel 1852 dall'anatomico polacco prof. Teichmann; questi cristalli sono rappresentati dalle figure che stanno alla mia sinistra. La formazione di questi cristalli è importantissima per caratterizzare la presenza di traccie minime di sangue.

L'*industria dei colori e l'arte della tintoria a Venezia,* nei secoli XIV-XVI, erano progredite in modo straordinario. Le meravigliose vesti indossate dagli alti magistrati della Repubblica e dalle grandi dame, e che servirono di ispirazione ai pittori, erano preparate nelle modeste officine dei tintori. Ed a Venezia si deve il primo e più importante trattato sulla tintoria; fu scritto da Giovanni Ventura Rosetti e porta il titolo:

Plictho, de larte de tentori che insegna tenger pani telle banbasi et sede sì per larthe magiore

---

(1) L'ematina contiene circa 9 0[0 di ferro, mentre l'ossiemoglobina da cui deriva ne contiene 0.3-0.4 0[0.

come per la comune, composto da Giovanventura Rosetti in Venetia per F. Rampazetto 1540-4° Pl.

La 2ª edizione è del 1548.

» 3ª » » 1565.

» 4ª » » 1611.

» 5ª » » 1672.

Fu tradotto in francese nel 1716.

Il Berthollet (*Traité de la teinture,* 1911) ne tenne gran conto.

Fu ristampato da me nel 1906 e 1911.

Da Venezia l'industria dei colori passò in altri paesi. L'indaco fu monopolio dell'Olanda dalla metà del secolo XVII alla fine del XVIII. Da Venezia i fratelli Giovanni e Giacomo Gobelin trapiantarono in Francia, verso il tempo del regno di Francesco I, l'arte di tingere in scarlatto e l'uso della cocciniglia. Il tanto famoso *Établissement des Gobelins* è dunque di origine prettamente italiana.

Fra le materie coloranti naturali più usate nella tintoria ricordo l'*alizarina,* tratta dalla robbia (*rubia tinctorum*).

Ma anche di questa sostanza si è fatta la sintesi (Graebe e Liebermann, 1868); fu una delle prime materie coloranti ad ottenersi sinteticamente ed ora non si coltiva più la robbia.

La produzione della radice di robbia nel 1869 in Francia, Italia, Turchia, Olanda, India, ecc., era di circa 70,000 tonnellate per un valore di 78 milioni e corrispondeva a 3900 tonn. di *alizarina* in pasta al 20 0[0. Nel 1881-82 la produzione della *alizarina artificiale* era già di circa 9000 tonn. pel valore di fr. 52,000,000 (Lewinstein). Dopo la sintesi dell'alizarina la coltura della robbia fu ridotta a zero. Ecco qui un magnifico campione di alizarina artificiale preparata da quasi trent'anni.

Nelle conoscenze pratiche umane, e specialmente nelle grandi industrie, non vi è nessun grande progresso, senza che questo non abbia per conseguenza le lagrime e i danni di pochi, ma i vantaggi sono del maggior numero, della società. Le terre coltivate a robbia costavano 10 a 12,000 lire l'ettaro; dopo la sintesi dell'alizarina non costavano più che 500 lire (Grimaux).

L'*indaco* è conosciuto dalla più remota antichità, come ho già detto; i Romani l'usavano nella pittura, era detto *indicum*. Ma bisogna badare ad un errore, che col nome di *indicum* un tempo si intendeva anche l'*inchiostro della China*. Si coltivava e si usava come materia tintoria in tutta l'Asia più civile. L'estrazione infatti dell'indaco in Cina e nell'India era già in uso nel secolo XIII e anche prima. Marco Polo descrive questa operazione nei suoi viaggi (Veggasi *Il Milione*).

L'indaco fu portato in Europa dall'Asia la prima volta verso il 1516 da un viaggiatore veneziano e per alcuni secoli vi furono gravi difficoltà ad introdurne l'uso in tintoria. In Francia, in Germania, e in altri paesi si considerava l'indaco come un colore corrosivo, difettoso; ma tutti questi difetti erano diffusi ad arte, per tema che il nuovo colore facesse concorrenza al *guado* o *pastello* (*Isatis tinctoria*) che si coltivava su vasta scala.

Il re Enrico IV pubblicò decreto di morte per coloro che usassero questa droga, l'indaco, designata come *falsa* e *perniciosa*. In Germania, e specialmente in Sassonia, in un decreto del 1650 si chiamava l'indaco: *alimento del diavolo*. Curiose le vicende umane; ora la Germania è riuscita a cacciare via tutto l'indaco naturale e creare la nuova industria dell'indaco artificiale, una delle più gloriose e lucrose.

Faccio vedere ora una bella figura che ci rappresenta l'estrazione dell'indaco dalle indigofere (famiglia delle *Leguminose*) verso il 1700.

A Norimberga tutti gli anni i tintori dovevano giurare di non adoperare l'*indaco;* e ancora nel 1799 si prestava questo giuramento, pur sapendo che non lo si rispettava.

Sotto Colbert in Francia l'indaco fu permesso, ma a condizione che si adoperasse cento volte più pastello. Sempre la lotta per la concorrenza! Non fu che nel 1737 che i tintori erano liberi di usare l'*indaco* o il *pastello!*

L'indaco, scrive Berthollet, fu severamente proibito in Inghilterra al tempo del regno di Elisabetta; come pel legno di campeggio, vi era l'ordine di bruciarlo quando fosse trovato in un'officina. Questa proibizione fu tolta sotto il regno di Carlo II (1).

Verso la fine del secolo XVIII si consumava nella tintoria molto indaco che veniva dall'Asia e anche di quello che si estraeva dal guado o pastello; quest'ultima pianta si coltivava molto in Francia, in Germania, in Ungheria ed anche in Italia. In seguito alle guerre napoleoniche coll'Inghilterra si sentì il bisogno di intensificare la produzione dell'indaco dall'*isatis tinctoria* ed altre piante indigene, e perciò Napoleone I stabilì dei premi e promosse la coltivazione dell'*isatis* anche in Piemonte col fondare a Torino una speciale: *Scuola Imperiale per la fabbricazione dell'Indaco (Ecole Impériale pour la fabrication de l'Indigo),* della quale fu nominato direttore il prof. Antonio Giobert. A questo

---

(1) Berthollet, *Élém. de l'art de la Teinture*, 1791, I, pag. 25, da Bischoff Versuche einer geschichte der Farberkunst, etc., 1780.

nostro chimico dobbiamo delle ricerche interessanti sull'indaco. Non ho potuto sapere ove qui a Torino trovavasi la *Scuola Imperiale per la fabbricazione dell'Indaco.*

In quale stato si trova l'indaco nella pianta?

Chevreul nella sua memoria: ***Expériences chimiques sur l'indigo*** (1) affermò recisamente che l'indaco preesiste formato nelle piante indigofere e nel pastello (2).

Il nostro Giobert invece pel primo ammise che l'indaco non preesista formato nella pianta ma provenga dalla decomposizione di un corpo che disse *indigogeno.*

Ed invero il Giobert nel suo classico *Traité du Pastel,* Paris 1813, pubblicato a spese di Napoleone I, scrive a pag. 339: « D'après ces considérations, il me paraît qu'on se trouve forcé de conclure que l'indigo n'existe point tout formé dans les végétaux, mais qu'il existe un corps que l'on doit regarder comme particulier et absolument différent de l'indigo, par un excés de carbone qu'en change la nature et lui donne des propriétés toutes différentes; et que ce corps n'est disposé à devenir indigo, que par une décarbonisation ou soustraction de carbone formant alors l'indigo désoxidé, qui

---

(1) *A. Ch.*, 1808, t. 66, pag. 47-48.

(2) « Les expériences que je viens de rapporter annonçoient que l'indigo était tout formé dans le pastel; .....

« Cette analyse prouve que l'indigo est tout formé dans le pastel, et les faits que je vais citer prouveront qu'il est également tout formé dans l'*indigofere,* et qu'il y est à son minimum d'oxidation ».

E ancora a pag. 52:

« L'indigo est tout formé dans les végétaux et qu'il y est à son minimum d'oxidation ».

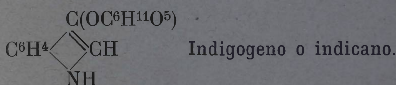
passe à l'état d'indigo commun par l'absorption d'une partie d'oxigène assez peu considérable, qui en forme un oxide végétal particulier.

« C'est à ce corps que je donne le nom d'*indigogène* ».

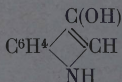
E si noti che Giobert aveva già fatto osservare la grande quantità di acido carbonico che si produce nei tini ove fermentano le piante da cui traesi l'indaco.

Più di cinquanta anni dopo, nel 1855, Schunck ammise precisamente che l'indaco esiste nella pianta allo stato di un composto glucosidico che denominò *indicano*. L'indicano di Schunck non è che l'*indigogeno* di Giobert. Ma naturalmente, ai tempi di Giobert non si poteva pensare ad un glucoside perchè la funzione glucosidica fu scoperta solamente nel 1836-37 da Wöhler e Liebig. Del resto Giobert intravvide benissimo che l'indaco era combinato con una sostanza ricca di carbonio e che durante la estrazione si decompone con sviluppo di anidride carbonica.

Ora si sa che l'indaco o indigotina esiste nella pianta allo stato di glucoside dell'indossile:

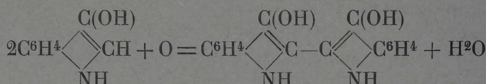


Questo glucoside per l'azione di fermenti o per ebollizione con gli acidi diluiti si scinde in glucosio e indossile:

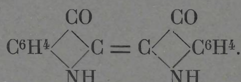


il quale per agitazione con aria si ossida e dà

prima l'*indaco bianco* solubile in alcali:



e poi l'*indigotina,* per successiva ossidazione:



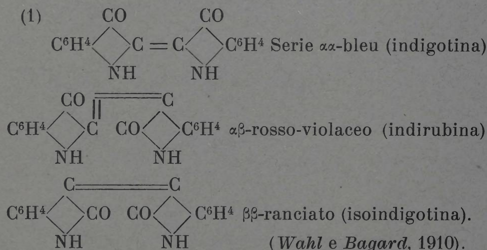
Ora importa che io qui dia un breve cenno sulla *sintesi dell'indigotina* e sulla *produzione industriale* di questo colore.

Senza discutere intorno all'influenza della posizione del doppio legame sulla natura del colorante, dirò che oggi si conoscono tre serie di derivati indigoidi isomeri e che solamente la prima serie αα fornisce delle vere materie coloranti come si scorge dalla tabella che qui presento; il doppio legame fra i due atomi di carbonio pirrolici può avvenire in tre modi differenti (1).

Non posso entrare in particolari e dire come si sia arrivati a conoscere la struttura dell'indigotina.

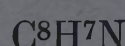
---

(1)



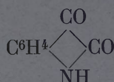
Mi limiterò ad accennare a due memorabili concezioni fondamentali.

Baeyer e Knop nel 1865 dimostrarono che dall'indaco e suoi derivati per distillazione secca con polvere di zinco si produce, o si sviluppa, il nucleo fondamentale: *indolo* o *fenopirrolo:*

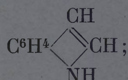


$$C^8H^7N$$

e nel 1868 Kekulé emise l'idea geniale che l'*isatina* abbia la struttura:



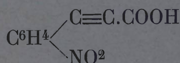
ed allora per l'indolo ne venne la formola:



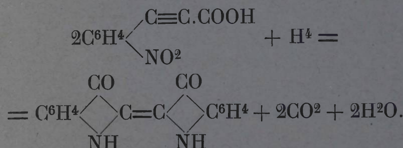
di qui, tutto il resto.

Dei molti metodi sintetici dell'indigotina ricorderò solamente i tre seguenti:

1) Dall'acido o.-nitrofenilpropiolico. — La prima sintesi praticamente importante dell'indaco fu quella di Baeyer dall'acido *ortonitrofenilpropiolico,*

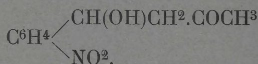


il quale in soluzione alcalina, col glucosio, è ridotto a *indigotina:*

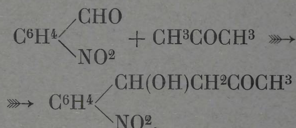


L'acido ortonitrofenilpropiolico veniva in commercio in pasta a circa il 20 0|0. Bastava trattarlo con Na^2CO^3 e glucosio a caldo per avere l'indigotina. Io posseggo e posso qui far vedere un vecchio campione del primo acido ortonitrofenilpropiolico in pasta che veniva in commercio verso il 1885.

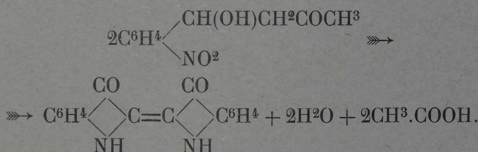
2) **Dall'ortonitrofenillattochetone**



Si ottiene dall'*ortonitrobenzaldeide* (dal cloruro di ortonitrobenzile) con acetone e soda (1).



L'ortonitrofenillattochetone con gli alcali dà acido acetico, acqua e indigotina:



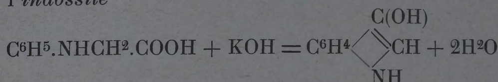
L'ortonitrofenillattochetone in combinazione col bisolfito sodico, per renderlo solubile e stabile, è messo in commercio col nome di *indigo salz* o *sale d'indigo* o *sale di Kalle.* Massa cristallina, solubile che con qualche goccia di soda caustica

(1) Baeyer e Drewsen.

dà l'*indaco*. È messo in commercio dalla Casa Kalle e C. di Biebrich. Si può dimostrare facilmente in un corso la formazione dell'indaco con questo metodo trattando ad esempio come faccio ora, una soluzione 5 0[0 di acetone con un poco di o.-nitrobenzaldeide e poi aggiungere a poco a poco della soda caustica al 5 0[0 e scaldando. Si ha la produzione rapida della materia colorante bleu.

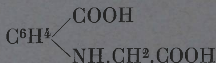
Con questo metodo, alquanto modificato, viene preparato l'*indaco sintetico* dalla *Società Chimica delle officine del Rodano*. E così si preparano pure alcuni derivati dell'indaco.

3) **Dalla fenilglicocolla, o meglio, dall'acido fenilglicin-o-carbonico** (*metodo di Heumann*). — Ad Heumann (1890) si deve un nuovo metodo il quale consiste nel fondere con potassa la fenilglicocolla o fenilglicina: nel qual caso si forma prima dell'*indossile*

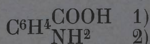


e questo per ossidazione all'aria viene poi trasformato in *indigotina*.

Meglio poi se si impiega l'acido *fenilglicin-o-carbonico:*

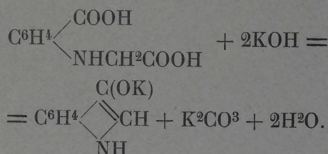


che si può ottenere dall'acido antranilico od ortoaminobenzoico:

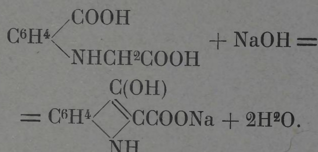


L'acido fenilglicin-o-carbonico fuso con potassa dà

una maggiore quantità di indaco:



Però si ottiene prima dell'*acido indossilcarbonico:*

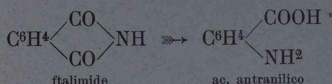


È questo, in fondo, il procedimento della *Badische Anilin u. Soda Fabrik,* la quale mette in commercio l'indaco sintetico sino dal 1897. Ma la principale difficoltà pratica da vincere era di poter trovare una materia prima di poco costo dalla quale prendere le mosse per ottenere economicamente l'acido fenilglicinortocarbonico. La *Badische Anilin u. Soda Fabrik* che ora prepara l'indaco puro (Indigo rein B. A. S. F.) contenente 97-98 0[0 di $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ impiega la *naftalina.* Ecco, tanto per darvi una idea delle difficoltà di queste sintesi, come successivamente con una serie di reazioni, dalla naftalina si ottiene l'indigotina.

Dalla naftalina per ossidazione si ha l'acido ftalico, da cui l'anidride:



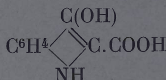
la quale coll'ammoniaca dà la ftalimide e questa coll'ipoclorito fornisce l'acido antranilico od orto-amidobenzoico:



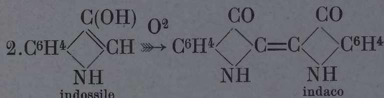
il quale coll'acido monocloracetico dà l'acido fenilglicincarbonico:



e questo fuso con potassa dà prima l'*acido indossilcarbonico* o *acido indossilico:*

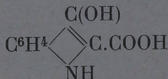


da cui l'*indossile* e l'*indaco* per *ossidazione all'aria:*



passando per l'intermedio dell'indaco bianco (vedi sopra).

La *Badische Anilin. u. Soda Fabrik* mette in commercio anche l'*acido indossilico:*



il quale per ossidazione in soluzione alcalina si trasforma in indaco, che si può così produrre e fissare direttamente sulla fibra dei tessuti.

In conclusione i metodi ora veramente pratici per ottenere l'indaco sintetico sono solamente due:

1° quello di Baeyer e Drewsen dall'*ortonitrofenillattochetone* ossia dall'*ortonitrobenzaldeide;*

2° quello di Heumann dall'acido fenilglicin-o-carbonico.

Ora dunque non vi è più bisogno di *indigofere* nè di *pastello* o *guado;* l'indaco si ottiene partendo dal *toluene* e dalla *naftalina,* due sostanze che si ricavano dal catrame di carbonfossile; in fondo anche questi idrocarburi derivano dal benzene C^6H^6 che è una vera forza motrice di primo ordine.

Cogli attuali metodi sintetici si preparano molti colori derivanti dall'indaco, quali il *rosso,* il *giallo* e il *violetto d'indaco.*

Quella bellissima materia colorante che aveva un valore inestimabile in altri tempi, e che si chiamava *Porpora di Tiro,* e che serviva a tingere in colore pavonazzo i manti degli imperatori orientali e romani, si estraeva da alcune specie di molluschi: i *murex.* Ma il Friedländer ha dimostrato che questa materia colorante che si secerne da quei molluschi non è che una *bibromoindigotina* (vedi sopra).

Poche parole sulla *coltivazione,* sulla *produzione* e l'*esportazione* dell'indaco.

Nelle quattro provincie di Madras, Bengala, Pendjab e Provincie Unite, la superficie coltivata ad indaco era, dal 1902 al 1907, ancora di quasi 2,000,000 di metri quadrati, e nel 1908-909 solamente di 1,100,000, ed ora nemmeno 800,000. Il prezzo dell'indaco naturale è assai ribassato. La tabella seguente ci dimostra la relativa diminuzione dell'esportazione dall'India e l'aumento della esportazione dalla Germania; come pure la diminuzione

dell'importazione in Italia dell'indaco naturale e l'accrescimento dell'indaco artificiale:

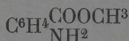
ESPORTAZIONE (in quintali)			ITALIA IMPORTAZIONE	
Anno	dall'India	dalla Germania	naturale	artificiale
1897	86,118	5,080	—	—
1898	67,995	9,180	—	—
1899	68,675	13,653	—	—
1900	56,601	18,738	—	—
1901	52,065	26,744	—	—
1902	45,593	52,843	—	—
1903	33,212	72,329	5564	—
1904	30,688	87,300	—	—
1905	25,02	111,648	2160	3192
1906	15,842	127,319	1419	2951
1907	17,091	164,584	972	3028
1908	9,888	155,669	944	3474
1909	—	—	910	4243
1910	—	—	474	5164

L'industria di alcune materie coloranti potrebbe essere impiantata anche in Italia, qualora i chimici nostri sapessero scoprire qualche nuovo ed economico procedimento sintetico? Questa questione potrebbe essere discussa in una conversazione speciale fra chimici, non in una pubblica conferenza ove è d'uopo esporre solamente lo stato attuale di certi problemi (1).

(1) Le principali fabbriche di sostanze coloranti della Germania e della Svizzera tedesca, quali: la *Badische Anilin u. Soda Fabrik* di Ludwigshafen; *Farbenfabriken Bayer Elberfeld; Farbwerke d. Höchst a. M.; Aktien-Gesellschaft f. Anilinfabrik; Léopold Cassella; Kalle u. C.*, ecc., impiegano circa 600 chimici e ingegneri e 20,000 operai, e i loro dividendi vanno al 12, 15, 24, 27 0[0.

Ed ora per finire dovrei trattare: delle relazioni fra l'organismo animale e l'indaco; della diffusione dell'indolo in molti profumi, dell'indolo nell'intestino e fra i prodotti di decomposizione delle sostanze proteiniche, dell'ossindolo o dell'indicano nelle urine e di ciò che io chiamo la *circolazione dell'indaco in natura* dalle piante negli animali e da questi nelle prime. Tema molto vasto e bello e che io posso qui appena sfiorare.

L'indolo ed altri gruppi indigotici sono assai diffusi in natura. I profumi di molti fiori contengono dell'indolo; basti il ricordare quello del gelsomino. Secondo A. Hesse, l'essenza di gelsomino conterrebbe 2.5 0[0 di indolo; anche quella dei fiori di arancio ne contiene. L'*etere metilantranilico* od *ortoamidobenzoico*:



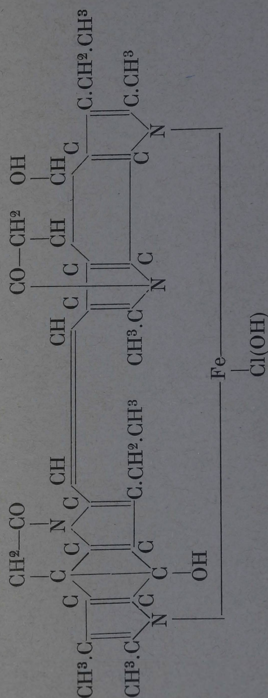
$$C^6H^4{}^{COOCH^3}_{NH^2}$$

è pure diffuso nelle piante e da questo può trarre origine l'indolo. Un gran numero di batteri producono dell'indolo, come ad esempio: il bacillo del tifo, il *bacillus mustelae septicus*, il *pyocyaneus*, ecc.

Se confrontiamo attentamente la formola, sia pure provvisoria, dell'ematina, con quella dell'indaco, scorgiamo subito qualche rapporto tra l'emoglobina e la formazione dell'indaco nell'organismo animale.

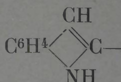
Già da lungo tempo è noto che in certe urine patologiche si deposita dell'*indigotina* e che anche nelle condizioni normali esistono nell'urina delle piccole quantità di indossile (*indicano*). Ora da quanto sappiamo oggi, specialmente per le ricerche di Piloty, la molecola complessa dell'ematina con-

tiene i nuclei dai quali può trarre origine l'indossile e quindi l'indigotina. Ciò si scorge chiaramente dalla formola dell'emina data, provvisoriamente, dal Piloty:

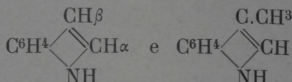


Cristalli di emina $C^{34}H^{32}N^{4}O^{4}FeCl$.

Ma anche nella molecola proteinica, indipendentemente dall'ematina, deve esistere il nucleo indigotico:

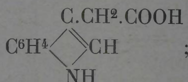


perchè: sia per processi fermentativi, quale la putrefazione, sia per l'azione di altri agenti idrolizzanti, ecc., dalle numerose materie proteiniche o albuminoidee, si ottengono non solamente l'*indolo* e lo *scatolo:*

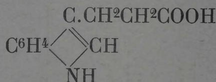


ma altri derivati più complessi quali:

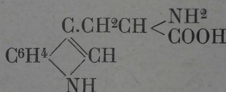
l'*acido β-indolacetico:*



l'*acido β-indolpropionico:*

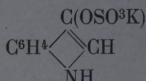


e il *triptofano* o *indol-β-alanina:*



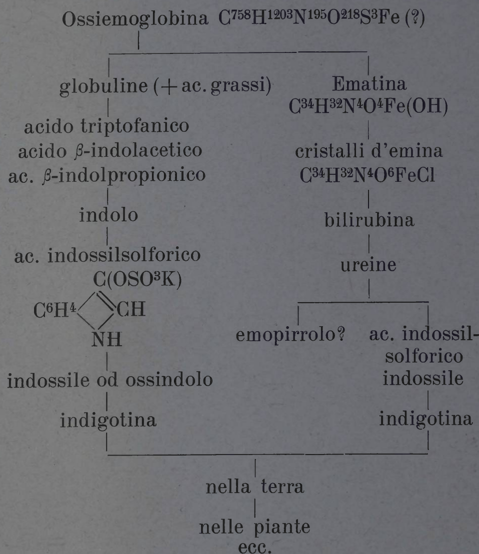
Questi tre ultimi si trasformano nell'organismo animale in indolo o scatolo e quindi passano nei reni come indossil e metilindossilderivati, dai quali si hanno i depositi di *indigotina.*

L'*indicano* dell'urina dell'uomo e degli animali non è altro che il sale potassico dell'etere solforico dell'indossile, cioè:



ed invero iniettando dell'indolo ad un coniglio si trova nelle urine dell'indigotina.

Io rappresento queste relazioni fra albuminoidi, materia colorante del sangue ed indaco collo schema seguente:



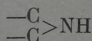
Dunque l'uomo e gli altri animali, per se stessi, sono una grande sorgente di *indaco*. L'animale è, in proporzioni minori, come una pianta ad indaco.

Gli abitanti dell' Europa, io ho calcolato con grossa approssimazione, eliminano giornalmente colle loro escrezioni circa 30,000 kg. di indaco, non calcolato quello di tutti gli altri animali e quello prodotto nei fenomeni putrefattivi che hanno luogo alla superficie della terra. Questa quantità enorme va dispersa alla superficie della terra per ritornare poi per mezzo delle piante.

Quale concatenamento meraviglioso vi è in tutti i fenomeni naturali, apparentemente i più disparati!

Tutte le principali materie coloranti della natura, ben definite, hanno un colore che corrisponde ai tre tipi fondamentali semplici: *rosso, azzurro, giallo.* E la clorofilla che è *verde,* consta della miscela di due coloranti: una gialla (*xantofillina*), o rossa (*rodofillina*), e l'altra azzurra (*cianofillina*). Da ciò la grande varietà del color verde nelle piante, che va dal verde scuro quasi azzurro in certe piante o periodi della loro vegetazione, al giallo-verde in altre.

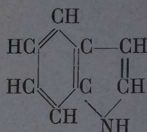
Ed io penso di non esagerare dicendo che il gruppo *dicarboiminico:*



sia il cromoforo di tutte le principali materie coloranti naturali azotate.

Pare che in natura non esistano delle materie coloranti azotate del gruppo del *trifenilmetano* e forse nemmeno del gruppo: *chinonimidi* $>C=NH$.

Tutti i colori bleu naturali dei vegetali sarebbero dunque derivati del *fenopirrolo:*



nucleo contenuto nella clorofilla, nell'indaco, nell'emoglobina e negli altri albuminoidi.

Concludiamo: riassumendo lo stato attuale di questi alti problemi di chimica, possiamo dire, che nell'arte si impiegano troppi colori senza conoscerne la natura; si usano olî e vernici, empiricamente; manca cioè la vera *tecnica dell'arte,* quale era professata dai primi nostri grandi artisti.

In quanto alle principali materie coloranti naturali, cioè l'ossiemoglobina e la clorofilla, si può dire che siamo sulla buona via per conoscerne la intima struttura e così concepirne in modo esatto il funzionamento. Certo, per la fisiologia vegetale ed animale, cioè per la biologia, sarà un bel giorno quello in cui potremo intendere e spiegare come agiscano questi due *grandi motori* della natura.

Rispetto all'emoglobina siamo, è vero, vicino a conoscere l'intima trama dell'ematina, ma risolta anche questa questione, rimarrà ancora per molto tempo intatta quella dell'*emoglobina,* vale a dire come stia legato il *gruppo ematinico* alla sostanza proteinica o globulina. Nulla si potrà dire, se non si conoscerà la costituzione dell'albuminoide che è la parte più abbondante della molecola emoglobinica.

Grandi progressi si sono fatti, quasi solamente in Germania, nell'*industria* delle materie coloranti

artificiali, quali: l'*alizarina,* il *nero di anilina,* l'*indaco* e tante e tante altre materie coloranti.

Auguriamoci, o Signori, che anche l'Italia, che ha un così glorioso posto nella storia dei colori, prenda parte attiva nel risolvere alcuni di questi tanto numerosi problemi moderni che riguardano questo campo immenso della chimica, specialmente organica.

Qualcuno potrà pensare o dirci: perchè venite qui a parlarci di industrie che non abbiamo nel nostro paese? La risposta secondo me è facile e chiara. Tutte le industrie si intrecciano l'una coll'altra, il progredire dell'una vuol dire il progredire dell'altra. Conoscere ciò che si fa all'estero in industrie relativamente nuove, e tanto più in industrie di origine eminentemente scientifica, è uno stimolo a crearne se è possibile qualcuna nuova anche nel nostro paese. Poi, o Signori, vi è un gran motore che è trascurato, ed è la *cultura,* questa è la gran molla che tutto sorregge ed innalza.
